

**ЛАБОРАТОРНАЯ МЕТОДИКА
ОЦЕНКИ ЭФФЕКТИВНОСТИ РАСТВОРИТЕЛЕЙ
АСФАЛЬТО-СМОЛИСТЫХ И ПАРАФИНОВЫХ ОТЛОЖЕНИЙ**

Герасимова Е.В., Ахметов Е.В., Десяткин А.А., Красильникова Ю.В.
Уфимский государственный нефтяной технический университет
ketrin2306@yandex.ru

Представлен обзор методик определения эффективности растворителей асфальто-смолистых и парафиновых отложений (АСПО), произведен их анализ, выявлены недостатки данных методик, предложены возможные решения проблемы объективной оценки эффективности растворителей АСПО. Также в статье представлена разработанная лабораторная методика определения эффективности растворителей АСПО, ее особенности и анализ сходимости.

Ключевые слова: асфальто-смолистые и парафиновые отложения, методика, растворимость, растворитель, способ удаления, эффективность растворитель, сходимость методики

Асфальто-смолистые и парафиновые отложения (АСПО) представляют сложную смесь твердых парафиновых углеводородов, асфальто-смолистых веществ (АСВ), воды и механических примесей. Прочность и состав АСПО зависят от состава и свойств нефти, геолого-физических и технологических условий разработки месторождения. Химические методы для удаления отложений, в настоящее время, являются наиболее широко используемыми, так как обладают высокой эффективностью и технологичностью.

Хорошо зарекомендовавшие себя в лабораторных условиях растворители отложений нередко показывают низкую эффективность на промыслах. Это объясняется как разнородностью состава и структуры АСПО по месторождению в целом и по длине лифтовых труб, так и трудностями поддержания наилучших условий отмыва при проведении работ на скважинах. В связи с этим при подборе растворителей необходимо определять не только его растворяющую способность и условия наилучшего отмыва, но и производить оценку возможности реализации этих условий при очистке скважин.

Широко применяется методика в лабораториях, основанная на определении эффективности растворителя путем изменения массы образца АСПО, взятого на анализ до и после эксперимента с применением специальных ситечек-корзи-

нок. Существуют различные вариации данного метода [1-8]. Примером методики корзинок является методика ОАО «АНК «Башнефть» [3]. Из отложений формируют шарики диаметром 10-15 мм. Шарик помещают в сетку из проволоки и опускают в растворитель объемом 25 см³. Испытания проводят 2 часа, при этом каждые 15-30 минут периодически поднимают и опускают сетку с отложениями, имитируя работу скважины, оборудованную ШНГ. После вынимают сетку с отложением, высушивают на открытом воздухе, взвешивают. Определяют эффективность растворителя по формуле:

$$\mathcal{E} = \frac{m - m_1}{m} * 100, \quad (1)$$

где \mathcal{E} – эффективность растворителя, % масс.;

m_1 – масса отложений после эксперимента, г;

m – масса отложений взятая для эксперимента, г.

Анализируя известные методики, можно выделить основные параметры проведения эксперимента по определению эффективности растворителя АСПО, представленные на рис. 1:



Рисунок 1. Параметры «методики корзинок».

1. Форма образцов АСПО для испытаний может быть различной: шарик, цилиндр, таблетка кубической формы, пластина или же просто навеска.

2. Отложение для эксперимента может быть в нативном виде, либо заранее расплавленном или размягченном для более удобного формирования образцов. Проба АСПО может содержать большое количество воды, механических примесей и других включений, и из него достаточно сложно сформировать определённую фигуру.

3. Способ формирования образца АСПО может представлять собой навеску отложения определенной массы или «лепку» какой-либо фигуры (шар, цилиндр, пластина) лаборантом вручную.

4. Время проведения испытания по исследуемым методикам изменяется от 0 до 24 часов в зависимости от режима: статического или динамического. Длительность эксперимента должна быть такой, чтобы процесс растворения продолжался до тех пор, пока раствор не станет насыщенным и растворитель не перестанет действовать. Это можно определить по степени растворения отложений во времени при определенном режиме.

5. Режим проведения может быть статическим и динамическим. Статический режим не всегда эффективен, так как при низких температурах опыта и при длительном контакте растворителя с АСПО происходит вторичное переосаждение отложения, для объективной оценки необходима замена порции растворителя на новую. В статическом режиме разрушение образца АСПО происходит только за счет физико-химического воздействия растворителя. Эффективность растворителя минимальна в таком режиме. Более эффективным является динамический режим, который может быть осуществлен в лаборатории при помощи мешалок, качалок, которые обеспечивают постоянную циркуляцию растворителя подобно как в скважине при промывке, а также при помощи конструкций, обеспечивающих периодическое опускание образца в растворитель или вручную, имитируя работы скважины, оборудованной ШГН.

6. Соотношение массы образца и испытуемого реагента в рассмотренных методиках изменяется в широких пределах от 1:5 до 1:100.

7. Температура эксперимента варьируется от +10 °С до +60 °С. Изменяя температуру, возможно, построить кинетические кривые растворимости, при этом

необходимо учитывать физико-химические свойства растворителя, такие как начало кипения, температура вспышки и др. Технически это возможно с помощью термостатов.

8. Погрешность методик варьируется от ± 3 % масс. до ± 10 % масс.

Основные недостатки существующих методик определения эффективности растворителя АСПО

1. При мануальном формировании невозможно добиться одинаковых по массе или объему образцов. Мануальное формирование образца АСПО представляет собой не что иное как «лепку» какой-либо фигуры (шар, цилиндр, пластина) вручную, в результате чего происходит уплотнение структуры АСПО, причем величина уплотнения зависит от силы надавливания. Также влияние оказывает интенсивность периодического поднятия и опускания сетки. Эти факторы являются субъективными и оказывают непосредственное влияние на результат испытаний.

Для доказательства данного утверждения по методике ОАО «АНК «Башнефть» были проведены эксперименты в условиях воспроизводимости (в разных лабораториях, на разном оборудовании и разными лаборантами с одними и теми же реагентами и АСПО).

Воспроизводимость R рассчитывается по формуле:

$$R = |\varepsilon_1 - \varepsilon_2|, \quad (2)$$

где ε_1 и ε_2 – значения эффективностей, определенные двумя лаборантами.

Величина предела воспроизводимости R достигает 45 % масс.

Таблица 1

Пределы воспроизводимости по методике ОАО «АНК «Башнефть»

АСПО	Растворитель	Э, % масс.		R, % масс.
		Э1	Э2	
НГДУ «Краснохолмскнефть» Надеждинское м.р., скв. 32	Гексен:Толуол:ФСПГ	100	76,5	23,5
НГДУ «Ишимбайнефть» Уршакское м.р., скв. 239	Гексен:Толуол:ФСПГ	91,2	57,1	34,1
НГДУ «Чекмагушнефть» Чекмагушевское м.р., скв. 400	Гексен:Толуол:ФСПГ	77,4	32,3	45,1
НГДУ «Южарланнефть» Сухоязовское м.р., скв. 1	Гексен:Толуол:ФСПГ	39,5	18,5	21
НГДУ «Чекмагушнефть» Чекмагушевское м.р., скв. 400	Гексен:Толуол:ФСПГ	54,8	14,7	40,1

2. Недостатком всех рассмотренных методик определения эффективности растворителей является также то, что они не учитывают такой фактор как «стеночный эффект». Сущность его состоит в том, что в реальных условиях удаления АСПО с поверхности нефтяного оборудования не всегда наблюдается процесс перехода АСПО в фазу растворителя только с его поверхности. Возможны случаи диспергирования отложения, а также «вытеснения» его с поверхности оборудования растворителем. Последний фактор имеет особенно большое значение в тех случаях, когда в качестве растворителей используются поликомпонентные системы, содержащие различные полярные соединения и ПАВ.

3. При применении методик, основанных на методе «корзиночек» нужно учитывать и тот факт, что растворитель действует на образец АСПО со всех сторон, тогда как на практике всестороннего контакта растворителя и АСПО не происходит (рис. 2).

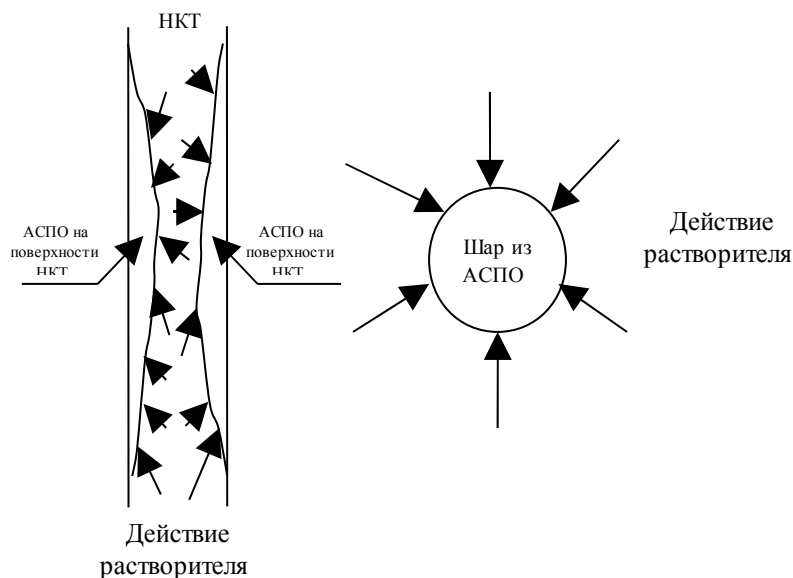


Рисунок 2. Действие растворителя на АСПО

При разработке методики определения эффективности удаления АСПО с поверхности нефтепромыслового оборудования растворителями перед нами была поставлена задача устранить недостатки вышеизложенных методик и постараться смоделировать процесс удаления АСПО близким к реальным условиям. Разработка и оценка методики выполнения измерений эффективности удаления АСПО растворителями с поверхности нефтепромыслового оборудования осуществлялась

в соответствии со стандартами ГОСТ Р 8.563-96 «Методики выполнения измерений», РМГ 61-2003 «Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа», ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений».

1. Для обеспечения «стеночного эффекта» была попытка наносить АСПО в расплавленном виде на металлическую пластину. Данный способ неудобен и не позволяет получать равные массы отложений. Учитывая тот факт, что толщина отложений изменяется в широких пределах от 0 мм до 20 мм по высоте НКТ, необходимо обеспечить различную толщину на металлической поверхности. Для этого была специально изготовлена форма из стали. Толщина отложения изменяется от 0 до 4 мм.

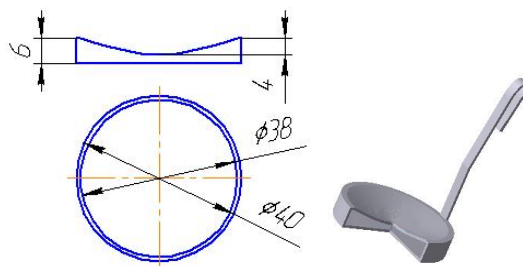


Рисунок 3. Форма для испытаний

2. Для обеспечения динамического режима используется перемешивающее устройство типа ПЭ-6410, который также может обеспечить постоянный нагрев растворителя. Заданная частота вращения (165 ± 5) мин^{-1} обеспечивается в скважине при помощи насосных агрегатов.

3. Время опыта составляет 1 час. Время было получено экспериментально. По методике исследовалась динамика изменения эффективности растворителей СНПХ-7870 и смеси гексена с толуолом в соотношении 1:1 во времени для различных АСПО. Эффективность отмыва АСПО растворителем СНПХ-7870 в течение 1 часа составляет для данных отложений 68-83 % масс., а эффективность смеси гексена с толуола составляет 75-94 % масс. При увеличении времени до 1,5 ч контакта АСПО с растворителями эффективность возрастает незначительно, в среднем на 10-15 % масс. Через 2 часа формы с АСПО полностью отмылись. Учитывая то, что максимальная эффективность растворителя составляет 100 % масс.,

т.е. когда в форме отложения не осталось, необходимое время контакта отложения с растворителем должно быть таким, чтобы отмыв отложений происходил не полностью, при этом была возможность численно оценить и сравнить эффективности различных растворителей.

4. По методике предполагается предварительное расплавление отложения. Нанесение АСПО на форму в нативном виде технически сложно осуществить, а иногда просто невозможно из-за различной консистенции отложения. При нанесении АСПО на металлическую поверхность в расплавленном виде происходит сцепление кристаллов парафина с поверхностью за счет разницы температур отложения и металла. Тем самым мы обеспечиваем прочность налипания АСПО, но уменьшаем эффективность растворителя за счет перекристаллизации парафинов и уплотнения структуры АСПО в процессе нагрева. При налипании АСПО вручную на форму возникает субъективный фактор, зависящий от способностей лаборанта. Это приводит к увеличению погрешности методики.

Эксперимент по определению эффективности растворителя АСПО по разработанной методике проводится следующим образом [9].

Поверхность формы отшлифовывается шлифовальной бумагой №0, обезживается ацетоном, высушивается и определяется её масса $m_{ф}$, г, при помощи электронных весов с точностью до четвертого десятичного знака.

Навеску АСПО расплавляют на водяной бане с температурой $(80 \pm 0,5) ^\circ\text{C}$, гомогенизируют перемешиванием, далее содержимое стакана заливают в форму. Лишняя часть отложения снимается с формы при помощи металлической пластины тогда, когда отложение не полностью застыло. Поверхность нанесенного слоя АСПО должна быть ровной, отложение должно заполнять весь объем формы. Для проверки прочности налипания АСПО форму с отложением переворачивают и немного трясут. Форму с АСПО оставляют на сутки для высыхания до постоянной массы на открытом воздухе. Перед проведением испытания определяют массу формы с АСПО M_1 на электронных весах с точностью до четвертого десятичного знака. Форму с АСПО опускают в стакан с растворителем объемом 50 см^3 , включают в сеть шейкер. По истечении 1 часа формы извлекают, высушивают и взвешивают (M_2). Для каждого образца необходимо проводить не менее двух параллельных определений.

В случае, если отложение осталось в форме после испытания. Рассчитываем эффективность \mathcal{E} по формуле:

$$\mathcal{E} = \frac{m_1 - m_2}{m_1} * 100, \% \text{ масс.} \quad (3)$$

За результат анализа \mathcal{E}_{cp} принимают среднее арифметическое значение результатов двух параллельных определений \mathcal{E}_1 и \mathcal{E}_2 :

$$\mathcal{E}_{cp} = \frac{\mathcal{E}_1 + \mathcal{E}_2}{2}, \quad (4)$$

для которых выполняется следующее условие:

$$|\mathcal{E}_1 - \mathcal{E}_2| \leq r, \quad (5)$$

где r - предел повторяемости.

Расхождение между результатами анализа, полученными в двух лабораториях, не должно превышать предела воспроизводимости R . При выполнении этого условия приемлемы оба результата анализа, и в качестве окончательного может быть использовано их среднее арифметическое значение.

В случае, если форма пустая, без отложения. Результатом эксперимента считается:

$$\mathcal{E}_{cp} = 100 - \Delta, \% \text{ масс.} \quad (6)$$

Результаты измерений оформляют записью в виде таблицы установленной формы (таблица 2).

Таблица 2

Таблица результатов эксперимента

№ опыта	Тип АСПО	Растворитель	m_{ϕ} , г	M_1 , г	M_2 , г	m_1 , г	m_2 , г	\mathcal{E} , % масс.	Наблюдения
1									
2									
..									

Рассчитываем эффективность с учетом погрешности:

$$\mathcal{E}_{cp} \pm \Delta, \% \text{ масс.} \quad (7)$$

Оцениваются полученные результаты эффективности растворителя (таблица 3).

Таблица 3

Оценка эффективности растворителя

Эффективность, % масс.	Оценка	Применение
От 20 до 50	Растворитель малозффективный	Не рекомендуется использовать на промысле
От 51 до 70	Растворитель среднеэффективный	Возможно использование на промысле
От 71 до 90	Растворитель высокоэффективный	Рекомендуется использовать на промысле

Согласно методу расчета показателей качества методики в программе Excel рассчитаны значения показателей качества методики (таблица 4).

Таблица 4

Значения показателей качества методики

Показатель	Значение
Диапазон измерений, % масс.	от 20 % до 90 %
Показатель повторяемости (СКО повторяемости), $\sigma_r(\Delta)$	4
Показатель воспроизводимости (СКО воспроизводимости), $\sigma_R(\Delta)$	7
Показатель промежуточной прецизионности (СКО), $\sigma_{R1}(T, o)(\Delta)$	6
Показатель точности, $\pm\Delta$ ($p=0,95$)	15
Предел повторяемости r	10
Предел воспроизводимости R	20
Предел промежуточной прецизионности $R_1(T, o)$	18

Полученные результаты показателей качества методики приемлемы и вполне объективны. На формирование погрешности измерений эффективности наибольшее влияние оказывают такие факторы как случайные различия между составами отобранных проб АСПО, возможные изменения состава пробы АСПО вследствие ее хранения, а также действия оператора.

Разработанная методика учитывает недостатки существующих методик определения эффективности растворителей АСПО, полученные результаты пределов сходимости и воспроизводимости свидетельствуют о её объективности и возможности дальнейшего применения. На данную методику выполнения измерений эффективности удаления АСПО с поверхности нефтепромыслового оборудования получено свидетельство об аттестации в ФГУ «Центр стандартизации, мет-

рологии и сертификации» Республики Башкортостан № КП.11.201.2008 от 14.07.2008, а также присвоен порядковый номер и код регистрации методики выполнения измерений в Федеральном реестре МВИ, применяемых в сферах распространения государственного метрологического контроля и надзора № ФР.1.29.2008.04992.

Литература

1. Рогачев М.К., Стрижнев К.В. Борьба с отложениями при добыче нефти. М: ООО «Недра-Бизнесцентр». 2006. 295 с.: ил.
2. Сафин С.Г. Разработка композиций для удаления асфальтосмолопарафиновых отложений в нефтепромысловом оборудовании // Нефтяное хозяйство. 2004. №4. С. 106-109.
3. СТП-03-153-2001. Методика лабораторная по определению растворяющей и удаляющей способности растворителей АСПО.
4. Золотарева Л.Г., Малицкий Е.А., Светлицкий В.М., Фещук О.В. Об эффективности растворителей парафиноотложений // Нефтепромысловое дело и транспорт нефти. 1984. №4. С. 13-15.
5. Нагимов Н.М., Шакиров Р.К., Шарифуллин А.В., Козин В.Г. Эффективность воздействия на АСПО различных углеводородных композитов // Нефтяное хозяйство. 2002. №2. С. 68-70.
6. Сизая В.В., Гейбович А.А. Оценка эффективности реагентов-удалителей отложений твердых углеводородов и асфальтосмолистых веществ // Нефтепромысловое дело. 1980. №4. С. 20-22.
7. Сафин С.Г., Валиуллин А.В., Сафин С.С.. Исследование растворимости АСПО в побочных продуктах газового конденсата // Нефтепромысловое дело. 1993. №1. С. 24-26.
8. Турукалов М.Б. Критерии выбора эффективных углеводородных растворителей для удаления АСПО: Автореферат дисс. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Краснодар: КубГТУ, 2007. 156с.
9. Ахметов А.Ф., Герасимова Е.В., Нуриязданова В.Ф. Лабораторная методика определения эффективности растворителей асфальто-смоло-парафиновых отложений (АСПО) // Башкирский химический журнал. 2008. Т.15, №2. С. 161-163.